



日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application: 2001年 2月 9日

出 願 番 号

Application Number: 特願2001-033716

[ST.10/C]:

[JP2001-033716]

出 願 人

Applicant(s): 大日本印刷株式会社

2002年 3月15日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造

出証番号 出証特2002-3017130

【書類名】 特許願

【整理番号】 D12-1298

【提出日】 平成13年 2月 9日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G03F 7/004
G03H 1/02

【発明者】

【住所又は居所】 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内

【氏名】 大滝 浩幸

【発明者】

【住所又は居所】 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内

【氏名】 吉原 俊夫

【特許出願人】

【識別番号】 000002897

【氏名又は名称】 大日本印刷株式会社

【代理人】

【識別番号】 100083839

【弁理士】

【氏名又は名称】 石川 泰男

【電話番号】 03-5443-8461

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 007191

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9004648

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 体積型ホログラム記録用感光性組成物及び体積型ホログラム記録用感光性媒体

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 主鎖構成成分として少なくとも下記一般式 (1) で表記される有機金属化合物とエチレン性不飽和二重結合を有する有機モノマーとを共重合させてなる有機-無機ハイブリッドポリマー及び／又はその加水分解重縮合物、光重合性化合物、及び、光重合開始剤を含有することを特徴とする体積型ホログラム記録用感光性組成物。



(上記式において、M は金属原子、R は同一でも異なってもよく炭素数 1 ～ 10 のエチレン性二重結合含有基、R' は同一でも異なってもよく炭素数 1 ～ 10 のアルキル基を表し、m + n は金属 M の価数、m ≥ 1、n ≥ 1 である。)

【請求項 2】 更に、下記一般式 (2) で表記される有機金属化合物を含有することを特徴とする、請求項 1 記載の体積型ホログラム記録用感光性組成物。



(上記式において、M' は金属原子、R'' は同一でも異なってもよく、ハロゲン、炭素数 10 以下のアルキル基、アルコキシ基若しくはアシルオキシ基、又は、ヒドロキシ基であり、これらの基は全部又は一部がキレート配位子により置き換えられていてもよい。n' は金属 M' の価数である。)

【請求項 3】 前記加水分解重縮合物が、前記有機-無機ハイブリッドポリマー及び／又はその加水分解重縮合物と下記一般式 (2) で表記される有機金属化合物との加水分解重縮合物であることを特徴とする、請求項 1 記載の体積型ホログラム記録用感光性組成物。



(上記式において、M' は金属原子、R'' は同一でも異なってもよく、ハロゲン、炭素数 10 以下のアルキル基、アルコキシ基若しくはアシルオキシ基、又は、ヒドロキシ基であり、これらの基は全部又は一部がキレート配位子により置

き換えられていてもよい。 n' は金属 M' の価数である。)

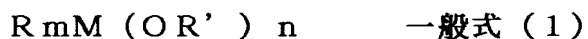
【請求項4】 更に、増感色素を含有することを特徴とする、請求項1～3 いずれかに記載の体積型ホログラム記録用感光性組成物。

【請求項5】 前記光重合性化合物が付加重合可能なエチレン性不飽和二重結合を有する化合物であり、かつ、前記光重合開始剤が光ラジカル重合開始剤であることを特徴とする請求項1～4 いずれかに記載の体積型ホログラム記録用感光性組成物。

【請求項6】 前記光重合性化合物がカチオン重合可能なモノマーであり、前記光重合開始剤が光カチオン重合開始剤であることを特徴とする請求項1～4 いずれかに記載の体積型ホログラム記録用感光性組成物。

【請求項7】 前記請求項1～6 いずれかに記載の体積型ホログラム記録用感光性組成物の皮膜を基材上に設けたことを特徴とする、体積型ホログラム記録用感光性媒体。

【請求項8】 主鎖構成成分として少なくとも下記一般式(1)で表記される有機金属化合物とエチレン性不飽和二重結合を有する有機モノマーとを共重合させてなる有機-無機ハイブリッドポリマーの加水分解重縮合物と、光重合性化合物と、光重合開始剤とを少なくとも含有する体積型ホログラム記録材料層を基材上に設けたことを特徴とする、体積型ホログラム記録用感光性媒体。



(上記式において、 M は金属原子、 R は同一でも異なってもよく炭素数1～10のエチレン性二重結合含有基、 R' は同一でも異なってもよく炭素数1～10のアルキル基を表し、 $m+n$ は金属 M の価数、 $m \geq 1$ 、 $n \geq 1$ である。)

【請求項9】 前記体積型ホログラム記録材料層に含有される加水分解重縮合物は、前記有機-無機ハイブリッドポリマー及び/又はその加水分解重縮合物と下記一般式(2)で表記される有機金属化合物との加水分解重縮合物であることを特徴とする、請求項8記載の体積型ホログラム記録用感光性媒体。



(上記式において、 M' は金属原子、 R'' は同一でも異なってもよく、ハロゲン、炭素数10以下のアルキル基、アルコキシ基若しくはアシルオキシ基、又は

、ヒドロキシル基であり、これらの基は全部又は一部がキレート配位子により置き換えられていてもよい。 n' は金属 M' の価数である。)

【請求項 1 0】 前記体積型ホログラム記録材料層が、更に、増感色素を含有することを特徴とする、請求項 8 又は 9 記載の体積型ホログラム記録用感光性媒体。

【請求項 1 1】 前記光重合性化合物が付加重合可能なエチレン性不飽和二重結合を有する化合物であり、かつ、前記光重合開始剤が光ラジカル重合開始剤であることを特徴とする請求項 8 ～ 1 0 いずれかに記載の体積型ホログラム記録用感光性媒体。

【請求項 1 2】 前記光重合性化合物がカチオン重合可能なモノマーであり、前記光重合開始剤が光カチオン重合開始剤であることを特徴とする請求項 8 ～ 1 0 いずれかに記載の体積型ホログラム記録用感光性媒体。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【産業上の利用分野】

本発明は体積型ホログラムを記録できる新規感光性組成物、それを用いた体積型ホログラム記録媒体、及び、当該記録媒体を用いて作製した体積型ホログラムに関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

体積型ホログラムを製造するための感光性組成物としては、デュポン社のオムニデックスシリーズが唯一量産レベルで市販されている。この材料はラジカル重合モノマーとバインダーポリマー、光ラジカル重合開始剤、増感色素を主成分とするが、ラジカル重合モノマーとバインダーポリマーの屈折率差を利用したものである。すなわち、フィルム状に形成された該感光性組成物を干渉露光すると、光が強い部分にてラジカル重合が開始され、それに伴いラジカル重合モノマーの濃度勾配ができ、光が弱い部分から強い部分にラジカル重合モノマーの拡散移動が起こる。結果として干渉光の光の強弱に応じて、ラジカル重合モノマーの疎密ができ、屈折率の差として現れる。この材料系は現状報告されている体積型ホロ

グラム用フォトポリマーとしては最も性能は良いが、耐熱性、透明性に問題が指摘されている。

【0003】

また、ラジカル重合とカチオン重合を併用した材料系が報告されている。例えば特許第2873126号では、高屈折率ラジカル重合性モノマーとしてジアリルフルオレン骨格を有するモノマー及び該ラジカル重合性モノマーより屈折率が小さいカチオン重合性モノマーを使用した系が開示されている。この系では、ホログラム露光時にラジカル重合により高屈折率成分が重合し、次いで定着露光でカチオン重合により像を固定する。

【0004】

また、カチオン重合を利用した材料系が、例えばUSP5759721等が開示されている。この材料系ではラジカル重合系における酸素阻害がないという利点があるが、カチオン重合の感度（Photospeed）は悪く、また、長波長領域に感度を持たせることが困難という問題がある。

【0005】

また、特許第2953200号には、無機物質ネットワークと光重合性モノマーを併用した材料系が開示されている。ネットワークを形成し得る無機材料をバインダーとして用いる場合には、耐熱性、対環境性、機械強度に優れると共に、光重合性の有機モノマーとの屈折率差を大きく取れるという利点があるが、この材料系で形成したホログラム記録膜はどちらかと言えば脆くて、柔軟性や加工適性、コーティング適性に劣るという問題、及び、無機バインダーと有機モノマーの相溶性が良くないので、均一な塗工材料を調製するのが困難だという問題がある。

【0006】

同特許第2953200号には、無機物質ネットワーク中に有機基を導入することによって無機バインダーに柔軟性を付与し、ホログラム記録膜の脆さを改善することも開示されている。しかし、同特許第2953200号は、側鎖に有機部を有する有機金属化合物又は有機モノマーと重合可能な官能基を有する有機金属化合物を加水分解、重縮合することによって無機ネットワーク中に有機基を導

入することが開示されているだけである。すなわち、同特許第 2 9 5 3 2 0 0 号の開示によれば、無機ネットワークのネットワーク構造自体は無機化合物が相互に連結した鎖により構成され、有機基は無機ネットワークのネットワーク構造にペンダント状の側鎖として導入されるだけなので、無機ネットワークの剛直な構造を本質的に変化させるものではない。

【 0 0 0 7 】

また、特表 2 0 0 0 - 5 0 8 7 8 3 号では、固体マトリックスに金属超微粒子を分散した材料がホログラム記録材料として開示されているが、マトリックスに流動性を持たせる必要があり、固形性が悪く問題があった。

【 0 0 0 8 】

【発明が解決しようとする課題】

体積型ホログラム記録膜を形成するために様々な材料系が開示されているが、光学素子等の広範な分野への応用を視野に入れると十分ではなく、屈折率差、感度、透明性などのホログラム記録性能だけでなく、耐熱性、膜強度、対環境性、機械強度、柔軟性、加工適性、コーティング適性などの物理的性質を含む諸性能を十分に満たす材料系が要望されている。

【 0 0 0 9 】

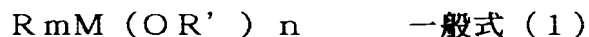
本発明は、上記実状に鑑みて成し遂げられたものであり、諸性能に優れたホログラム記録材料、それを用いた体積型ホログラム記録媒体、及び、体積型ホログラムを提供することにある。

【 0 0 1 0 】

【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するために、本発明により提供される体積型ホログラム記録用感光性組成物は、主鎖構成成分として少なくとも下記一般式（１）で表記される有機金属化合物とエチレン性不飽和二重結合を有する有機モノマーとを共重合させてなる有機-無機ハイブリッドポリマー及び／又はその加水分解重縮合物、光重合性化合物、及び、光重合開始剤を含有することを特徴としている。

【 0 0 1 1 】



(上記式において、Mは金属原子、Rは同一でも異なってもよく炭素数1～10のエチレン性二重結合含有基、R'は同一でも異なってもよく炭素数1～10のアルキル基を表し、 $m+n$ は金属Mの価数、 $m \geq 1$ 、 $n \geq 1$ である。)

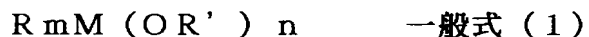
【0012】

バインダーポリマーとして上記の有機-無機ハイブリッドポリマー又はその部分的加水分解重縮合物を含有する体積型ホログラム記録用感光性組成物を基材上に塗布してから加水分解、重縮合するか、有機-無機ハイブリッドポリマーの加水分解縮合物を含有する体積型ホログラム記録用感光性組成物を基材上に塗布し、乾燥させることによって、諸性能に優れたホログラム記録材料層が形成され、体積型ホログラム記録用感光性媒体が得られる。

【0013】

このようにして得られる本発明の体積型ホログラム記録用感光性媒体は、主鎖構成成分として少なくとも下記一般式(1)で表記される有機金属化合物とエチレン性不飽和二重結合を有する有機モノマーとを共重合させてなる有機-無機ハイブリッドポリマーの加水分解重縮合物と、光重合性化合物と、光重合開始剤とを少なくとも含有する体積型ホログラム記録材料層を基材上に設けたことを特徴としている。

【0014】



(上記式において、Mは金属原子、Rは同一でも異なってもよく炭素数1～10のエチレン性二重結合含有基、R'は同一でも異なってもよく炭素数1～10のアルキル基を表し、 $m+n$ は金属Mの価数、 $m \geq 1$ 、 $n \geq 1$ である。)

【0015】

そして、本発明に係る体積型ホログラム記録用感光性媒体のホログラム記録材料層は干渉露光により干渉縞を生じてホログラム層となり、体積型ホログラムが得られる。

【0016】

本発明においては、バインダーポリマーとして有機-無機ハイブリッドポリマー及び/又はその加水分解重縮合物を用いるが、この有機-無機ハイブリッドポ

リマーとしては高い屈折率のものを選定することができるので、光重合性化合物との屈折率差を大きくとることが可能であり、屈折率変調量 (Δn) の大きい体積型ホログラムが得られる。

【0017】

また、本発明に係る体積型ホログラム記録用感光性組成物を基材フィルム上に塗工して形成したホログラム記録材料層、及び、そこに干渉露光を行って干渉縞を生じさせて得られるホログラム層は、有機-無機ハイブリッドポリマーの加水分解重縮合物により形成されたネットワーク構造の空隙に光重合性成分や光重合開始剤などの他の成分が入り込んだ構造をとっている。従って、ネットワーク構造を形成する連鎖内に柔軟な部分が挿入されているので、膜物性として有機ポリマーの持つ柔軟性、無機ポリマーの持つ強靱性、耐熱性を併せ持ち、実用上、加工適性に優れている。

【0018】

本発明の一態様において、体積型ホログラム記録用感光性組成物は、下記一般式(2)で表記される有機金属化合物を含有することを特徴とする。

【0019】



(上記式において、 M' は金属原子、 R'' は同一でも異なってもよく、ハロゲン、炭素数10以下のアルキル基、アルコキシ基若しくはアシルオキシ基、又は、ヒドロキシ基であり、これらの基は全部又は一部がキレート配位子により置き換えられていてもよい。 n' は金属 M' の価数である。)

【0020】

また、別の態様において、体積型ホログラム記録用感光性組成物は、前記加水分解重縮合物として、前記有機-無機ハイブリッドポリマー及び/又はその加水分解重縮合物と上記一般式(2)で表記される有機金属化合物との加水分解重縮合物が配合されている。

【0021】

これらの態様に属する体積型ホログラム記録用感光性組成物を用いて体積型ホログラム記録用感光性媒体を作製する場合には、前記体積型ホログラム記録材料

層は、バインダーとして、前記有機-無機ハイブリッドポリマー及び／又はその加水分解重縮合物と上記一般式(2)で表記される有機金属化合物との加水分解重縮合物を含有する。

【0022】

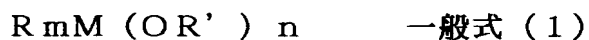
上記有機金属化合物を配合することにより、バインダーと光重合性化合物の屈折率差を向上させることができる。また、有機金属化合物は、有機-無機ハイブリッドポリマーと共にネットワークを形成するため、バインダーの屈折率を上げるだけでなく、膜の強靱性、耐熱性を向上させる効果もある。

【0023】

【発明の実施の形態】

本発明により提供される体積型ホログラム記録用感光性組成物は、主鎖構成成分として少なくとも下記一般式(1)で表記される有機金属化合物とエチレン性不飽和二重結合を有する有機モノマーとを共重合させてなる有機-無機ハイブリッドポリマー及び／又はその加水分解重縮合物、光重合性化合物、及び、光重合開始剤を必須成分として含有し、必要に応じて、有機金属化合物や増感色素などの他の成分を含有するものである。

【0024】



(上記式において、Mは金属原子、Rは同一でも異なってもよく炭素数1～10のエチレン性二重結合含有基、R'は同一でも異なってもよく炭素数1～10のアルキル基を表し、m+nは金属Mの価数、 $m \geq 1$ 、 $n \geq 1$ である。)

【0025】

バインダーポリマーとして上記の有機-無機ハイブリッドポリマー又はその部分的加水分解重縮合物を含有する体積型ホログラム記録用感光性組成物を基材上に塗布してから加水分解、重縮合するか、有機-無機ハイブリッドポリマーの加水分解縮合物を含有する体積型ホログラム記録用感光性組成物を基材上に塗布し、乾燥させることによって、諸性能に優れたホログラム記録材料層が得られる。

【0026】

有機-無機ハイブリッドポリマーは、主鎖構成成分として少なくとも下記一般

式 (1)



(上記式において、Mは金属原子、Rは同一でも異なってもよく炭素数1～10のエチレン性二重結合含有基、R'は同一でも異なってもよく炭素数1～10のアルキル基を表し、 $m+n$ は金属Mの価数、 $m \geq 1$ 、 $n \geq 1$ である。)

で表記される有機金属化合物とエチレン性不飽和二重結合を有する有機モノマーとを共重合させてなる共重合体、好ましくはランダム共重合体である。

【0027】

一般式(1)において、金属原子Mとしては、例えば、Si, Ti, Zr, Zn, In, Sn, Al, Se等が用いられる。金属としてSiを使用する場合の化合物としては、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリブトキシシラン、ビニルトリアリルオキシシラン、ビニルテトラエトキシシラン、ビニルテトラメトキシシラン、アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン等が例示される。

【0028】

また、エチレン性不飽和二重結合を有する有機モノマーとしては、アクリル酸、アクリル酸エステル、メタクリル酸、メタクリル酸エステル類が例示されるが、これらに限定されるものではない。

【0029】

有機-無機ハイブリッドポリマーは、一般式(1)で表される有機金属化合物のエチレン性二重結合含有基と、有機モノマーのエチレン性不飽和二重結合とを一般的な方法で付加重合反応させることにより製造できる。例えば、有機金属化合物と有機モノマーとをベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、アセトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類、メタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール類などの溶剤に投入し、さらに過酸化ベンゾイル、アゾイソブチロニトリルなどの重合開始剤を添加し、加熱しながらラジカル重合させた後、溶剤を除去することによって有機-無機ハイブリッドポリマーを製造することができる。

【0030】

この有機-無機ハイブリッドポリマーをゾルーゲル反応により加水分解、重縮合すると、有機-無機ハイブリッドポリマーの異なる分子又は同一分子内の有機金属化合物部分が架橋し、ネットワーク（網目構造）を形成する。このネットワーク構造は、有機金属化合物由来の主鎖成分と有機モノマー由来の主鎖成分との連鎖により構成されている。従って、無機化合物のみ連鎖したネットワーク上に有機基を側鎖としてペンダント状に導入する特許第2953200号開示の無機バインダーポリマーとは構造的に異なっており、有機-無機ハイブリッドポリマーはネットワークを構成する連鎖内に柔軟な部分が挿入されているので、膜物性として有機ポリマーの持つ柔軟性と共に無機ポリマーの持つ強靱性や耐熱性を併せ持ち、実用上、特許第2953200号開示のものと比べて、より加工適性に優れている。

【0031】

また、有機-無機ハイブリッドポリマーは、従来の有機ポリマーバインダーと比べて屈折率の高い材料を選定することが可能である。ホログラム性能の指標の一つにKogelnik理論により計算される屈折率変調量（ Δn ）がある。 Δn は感材中に入射した干渉光に応じて形成される屈折率分布における屈折率差を示すものであるが、この Δn が大きい程、優れたホログラムとなる。従来の有機ポリマーバインダーよりも屈折率の高いバインダーとして有機-無機ハイブリッドポリマーを選定することにより、後述する屈折率変調成分としての光重合性化合物との屈折率差を大きく取ることができるので、Kogelnik理論により計算される屈折率変調量（ Δn ）が大きくなり、性能面で有利である。

【0032】

さらに、有機-無機ハイブリッドポリマーは、有機モノマーから誘導される主鎖構成成分を含有しているので光重合性化合物に対する相溶性が良好であり、バインダーとして無機化合物を用いる場合と比べて、体積型ホログラム記録用感光性組成物を均一な塗工液に調製し易い。

【0033】

本発明の体積型ホログラム記録用感光性組成物は、バインダーポリマーとして、前記有機-無機ハイブリッドポリマーの部分的な又は完全な加水分解縮合物を

用いても良いし、有機-無機ハイブリッドポリマーとその部分的又は完全加水分解縮合物との混合物を用いても良い。

【0034】

本発明の体積型ホログラム記録用感光性組成物は、バインダーポリマーとして、用途に応じて、前記有機-無機ハイブリッドポリマーと各種有機ポリマーとを混合して用いてもよい。有機ポリマーとしては、例えば、ポリアクリル酸エステル、ポリメタクリル酸エステル又はそれらの部分加水分解物、ポリ酢酸ビニル又はその部分加水分解物、ポリビニルアルコール又はその部分アセタール化物、トリアセチルセルロース、ポリイソプレン、ポリブタジエン、ポリクロロプレン、シリコーンゴム、ポリスチレン、ポリビニルブチラル、ポリクロロプレン、ポリ塩化ビニル、塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレン、ポリ-N-ビニルカルバゾール又はその誘導体、ポリ-N-ビニルピロリドン又はその誘導体、スチレンと無水マレイン酸の共重合体またはその半エステル、アクリル酸、アクリル酸エステル、メタクリル酸、メタクリル酸エステル、アクリルアミド、アクリルニトリル、エチレン、プロピレン、塩化ビニル、酢酸ビニル等の共重合可能なモノマー群の少なくとも一つを重合成分とする共重合体を例示することができる。

【0035】

また、更にバインダーと光重合性化合物の屈折率差を向上させるため、下記一般式(2)で表記される有機金属化合物を、体積型ホログラム記録用感光性組成物に添加することもできる。

【0036】



(上記式において、 M' は金属原子、 R'' は同一でも異なってもよく、ハロゲン、炭素数10以下、好ましくは4以下のアルキル基、アルコキシ基若しくはアシルオキシ基、又は、ヒドロキシ基であり、これらの基は全部又は一部がキレート配位子により置き換えられていてもよい。 n' は金属 M' の価数である。)

【0037】

一般式(2)において、金属原子 M' としては、例えば、 Si , Ti , Zr ,

Zn, In, Sn, Al, Se等が用いられる。高屈折率型のバインダーと低屈折率型の光重合性化合物とを組み合わせる場合には、両者の屈折率差を上げるため、金属(M')は出来るだけ高い屈折率を持つものを使用するのが好ましい。そのような金属化合物としては、例えば、トリメトキシアルミニウム、トリエトキシアルミニウム、トリイソプロポキシアルミニウム、トリn-プロポキシアルミニウム、トリn-ブトキシアルミニウム、トリsec-ブトキシアルミニウム、トリtert-ブトキシアルミニウム、テトラメトキシジルコニウム、テトラエトキシジルコニウム、テトライソプロポキシジルコニウム、テトラn-ブトキシジルコニウム、テトラsec-ブトキシジルコニウム、テトラtert-ブトキシジルコニウム、テトラメトキシチタン、テトラエトキシチタン、テトライソプロポキシチタン、テトラn-プロポキシチタン、テトラn-ブトキシチタン、テトラsec-ブトキシチタン、テトラtert-ブトキシチタンや、これらとアセチルアセトン、アセト酢酸エチル、アルカノールアミン類、グリコール類、又は、それらの誘導体との錯体等を例示できる。

【0038】

一般式(2)で表記される有機金属化合物を体積型ホログラム記録用感光性組成物に添加すると、水、酸触媒の存在下でソルゲル反応により、上記有機-無機ハイブリッドポリマーと共にネットワークを形成するため、バインダーの屈折率を上げるだけでなく、膜の強靱性、耐熱性を向上させる効果もある。

【0039】

有機-無機ハイブリッドポリマーと一般式(2)で表される有機金属化合物は、通常、両者を混合後に加水分解、重縮合させることにより、両者が混在するネットワークを形成するが、原理的には、いずれか一方又は両方を部分加水分解重縮合させてから混合し、混合後さらに加水分解、重縮合させることによっても両者が混在するネットワークを形成することが可能である。

【0040】

光重合性化合物は、干渉露光時に強露光部の屈折率を変調させて干渉縞を形成するための成分(屈折率変調成分)である。光重合性化合物としては、当該光重合性化合物を重合させて得られる重合体の屈折率が上記有機-無機ハイブリッド

ポリマーの加水分解重縮合物と屈折率が異なるもの、好ましくは両者の屈折率差が1.0以上となるものを用いる。

【0041】

光重合性化合物としては、光ラジカル重合性化合物や光カチオン重合性化合物を用いることができる。光ラジカル重合性化合物としては、少なくとも一つの付加重合可能なエチレン性不飽和二重結合を持つ化合物が挙げられ、例えば不飽和カルボン酸、及びその塩、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アルコール化合物とのエステル、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アミン化合物とのアミド結合物が挙げられる。

【0042】

具体例として、次のような不飽和カルボン酸と脂肪族多価アルコール化合物とのエステルのモノマーが挙げられる。すなわち、アクリル酸エステルのモノマーとしては、エチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、1,3-ブタンジオールジアクリレート、テトラメチレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリ（アクリロイルオキシプロピル）エーテル、トリメチロールエタントリアクリレート、ヘキサジオールジアクリレート、1,4-シクロヘキサジオールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールジアクリレート、ジペンタエリスリトールトリアクリレート、ジペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ソルビトールトリアクリレート、ソルビトールテトラアクリレート、ソルビトールペンタアクリレート、ソルビトールヘキサアクリレート、トリ（アクリロイルオキシエチル）イソシアヌレート、ポリエステルアクリレートオリゴマー、2-フェノキシエチルアクリレート、2-フェノキシエチルメタクリレート、フェノールエトキシレートモノアクリレート、2-（p-クロロフェノキシ）エチルアクリレート、p-クロロフェニルアクリレート、フェニルアクリレート、2-フェニルエチルアクリレ

ート、ビスフェノールAの(2-アクリルオキシエチル)エーテル、エトキシ化されたビスフェノールAジアクリレート、2-(1-ナフチルオキシ)エチルアクリレート、o-ビフェニルメタクリレート、o-ビフェニルアクリレートなどがある。

【0043】

さらにメタクリル酸エステルモノマーとしては、テトラメチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールエタントリメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、1,3-ブタンジオールジメタクリレート、ヘキサジオールジメタクリレート、ペンタエリスリトールジメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ジペンタエリスリトールジメタクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレート、ソルビトールトリメタクリレート、ソルビトールテトラメタクリレート、ビス-[p-(3-メタクリルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ)フェニル]ジメチルメタン、ビス-[p-(アクリルオキシエトキシフェニル)ジメチルメタン、2,2-ビス-(4-メタクリロイルオキシフェニル)プロパン、メタクリル酸-2-ナフチル等がある。

【0044】

光カチオン重合性化合物としては、エポキシ環やオキセタン環に代表される環状エーテル類、チオエーテル類、ビニルエーテル類が挙げられる。具体例として、エポキシ環含有化合物を挙げると、ポリアルキレングリコールジグリシジルエーテル、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテル、ジグリセロールトリグリシジルエーテル、ジグリシジルヘキサヒドロフタレート、トリメチロールプロパンジグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、シクロヘキセンオキシド等がある。

【0045】

光重合性化合物としては、干渉露光後に有機-無機ハイブリッドポリマーとの屈折率差ができるだけ大きくなるものを用いるのが好ましい。有機-無機ハイブ

リッドポリマー及びその加水分解重縮合物の屈折率は、金属成分によって相違し、一般式(1)の有機金属化合物として有機ケイ素化合物を用いる場合には屈折率が非常に小さくなるので、それよりもできるだけ屈折率が高い光重合性化合物を用いるのが好ましく、一般式(1)の有機金属化合物として有機チタン化合物や有機ジルコニウム化合物を用いる場合には屈折率が非常に大きくなるので、それよりもできるだけ屈折率が小さい光重合性化合物を用いるのが好ましい。

【0046】

本発明においては、高屈折率の有機-無機ハイブリッドポリマーをバインダーポリマーとして選定し易いので、そのような高屈折率の有機-無機ハイブリッドポリマーと組み合わせて屈折率の低い光重合性化合物を用いることによって、屈折率差を大きく取ることができ、特に好ましい。屈折率が小さい光重合性化合物としては、次のような屈折率1.49以下の光重合性化合物を例示できる：ポリエチレングリコールモノアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、ヘキサンジオールジアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート等の脂肪族系モノマー；及び、1H, 1H, 2H, 2H-ヘプタデカフルオロデシルメタクリレート（ビスコート17FM；大阪有機化学製）、1H, 1H, 5H-オクタフルオロペンチルメタクリレート（ビスコート8FM；大阪有機化学製）、2-（パーフルオロ-3-メチルブチル）エチルメタクリレート（M-3420；ダイキン製）、2-（パーフルオロデシル）エチルメタクリレート（M-2020；ダイキン製）、3-（1H, 1H, 9H-ヘキサデカフルオロノニロキシ）-1, 2-エポキシプロパン（E-5844；ダイキン製）、1, 4-bis（2', 3'-エポキシプロピル）-パーフルオロ-n-ブタン（E-7432；ダイキン製）等の含フッ素系モノマー。

【0047】

光重合性化合物としては、上記に例示された化合物のオリゴマータイプやポリマータイプのものも使用することが可能である。

【0048】

光重合開始剤は、光重合性化合物の干渉露光による重合を開始又は促進するために用いられ、重合反応の形式に合わせて、光ラジカル重合開始剤や光カチオン重合開始剤などの中から適宜選択して用いる。

【0049】

光ラジカル重合開始剤としては1, 3-ジ(tert-ブチルジオキシカルボニル)ベンゾフェノン、3, 3', 4, 4'-テトラキス(tert-ブチルジオキシカルボニル)ベンゾフェノン、N-フェニルグリシン、2, 4, 6-トリクロロメチル-s-トリアジン、3-フェニル-5-イソオキサゾロン、2-メルカプトベンズイミダゾール、また、イミダゾール二量体類等を例示することができる。

【0050】

光カチオン重合開始剤としては、芳香族ジアゾニウム塩、芳香族ヨードニウム塩、芳香族スルホニウム塩、芳香族ホスホニウム塩、混合配位子金属塩、例えば、(η^6 -ベンゼン)(η^5 -シクロペンタジエニル)鉄(II)、シラノール-アルミニウム錯体等を例示することができる。

【0051】

光重合開始剤は、記録されたホログラムの安定化の観点から、ホログラム記録後に分解処理されるのが好ましい。例えば有機過酸化物系にあっては紫外線照射することにより開始剤が容易に分解されるので好ましい。

【0052】

ホログラムの記録には可視レーザー光、例えば、アルゴンイオンレーザー(458 nm、488 nm、514.5 nm)、クリプトンイオンレーザー(647.1 nm)、YAGレーザー(532 nm)等からのレーザー光が使用されるが、各レーザー光波長における感度を向上させる目的として、増感色素を添加することができる。

【0053】

増感色素としては、チオピリリウム塩系色素、メロシアニン系色素、キノリン系色素、スチリルキノリン系色素、ケトクマリン系色素、チオキサントゲン系色素、キサントゲン系色素、オキソノール系色素、シアニン系色素、ローダミン系色素

、ピリリウム塩系色素等が例示される。可視光領域に吸収波長を有する増感色素は、光学素子のような高透明性が要求される場合には、ホログラム記録後の後工程、加熱や紫外線照射により分解等により無色になるものが好ましい。

【 0 0 5 4 】

光重合性化合物は、バインダーポリマーである有機-無機ハイブリッドポリマー 1 0 0 重量部に対して 1 0 ~ 1 0 0 0 重量部、好ましくは 1 0 ~ 1 0 0 重量部の割合で使用される。

【 0 0 5 5 】

光重合開始剤は、バインダーポリマー 1 0 0 重量部に対して 1 ~ 1 0 重量部、好ましくは 5 ~ 1 0 重量部の割合で使用される。

【 0 0 5 6 】

必要に応じて配合される一般式 (2) の有機金属化合物は、バインダーポリマー 1 0 0 重量部に対して 1 0 ~ 1 0 0 重量部、好ましくは 2 0 ~ 7 0 重量部の割合で使用される。

【 0 0 5 7 】

増感色素は、バインダーポリマー 1 0 0 重量部に対して 0 . 0 1 ~ 1 重量部、好ましくは 0 . 0 1 ~ 0 . 5 重量部の割合で使用される。

【 0 0 5 8 】

上記したような各材料を、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロルベンゼン、テトラヒドロフラン、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、酢酸エチル、1, 4 - ジオキサン、1, 2 - ジクロロエタン、ジクロルメタン、クロロホルム、メタノール、エタノール、イソプロパノール等、またはそれらの混合溶剤に溶解することにより、本発明に係る体積型ホログラム記録用感光性組成物としての塗布液を調製することができる。ただし、光重合性化合物が常温で液状の場合には、塗工溶剤の使用量を減らすことができ、塗工溶剤が全く必要ない場合もある。

【 0 0 5 9 】

上記塗布液は、スピンコーター、グラビアコーター、コンマコーター、バーコ

ーター等の方法により適切な基材フィルムに塗布する。体積型ホログラム材料層の厚みは $1 \sim 100 \mu\text{m}$ 、好ましくは $10 \sim 40 \mu\text{m}$ とするのが良い。

【0060】

体積型ホログラム記録用感光性媒体の基材フィルムとしては、透明性を有するものであり、ポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリフッ化エチレン系フィルム、ポリフッ化ビニリデンフィルム、ポリ塩化ビニルフィルム、ポリ塩化ビニリデンフィルム、エチレンービニルアルコールフィルム、ポリビニルアルコールフィルム、ポリメチルメタクリレートフィルム、ポリエーテルスルホンフィルム、ポリエーテルエーテルケトンフィルム、ポリアミドフィルム、テトラフルオロエチレンーパーフルオロアルキルビニルエーテル共重合フィルム、ポリエチレンテレフタレートフィルム等のポリエステルフィルム、ポリイミドフィルム等の樹脂が例示され、膜厚としては $2 \sim 200 \mu\text{m}$ 、好ましくは $10 \sim 50 \mu\text{m}$ である。

【0061】

体積型ホログラム記録用感光性組成物の加水分解重縮合反応（ゾルゲル反応）は、基材フィルムに塗布する前又は塗布した後の任意のタイミングで、適量の水の存在下、 $-10^\circ\text{C} \sim 35^\circ\text{C}$ 、好ましくは $0^\circ\text{C} \sim 25^\circ\text{C}$ で15分～12時間放置することにより容易に進行、完了させることが出来る。

【0062】

上記の加水分解重縮合においては触媒を用いることが好ましい。触媒としては塩酸、硝酸、硫酸又は酢酸等の酸が好ましく、これらの酸を $0.001 \sim 20.0\text{N}$ 、好ましくは $0.005 \sim 5.0\text{N}$ 程度の水溶液として用いることができる。

【0063】

体積型ホログラム記録用感光性媒体は、体積型ホログラム記録用感光性組成物の塗工液を基材フィルムに塗工し、塗工膜を十分に加水分解、重縮合させた後、乾燥させ、体積型ホログラム記録用感光性組成物の皮膜（体積型ホログラム記録材料層）を形成することで得られる。

【0064】

また、体積型ホログラム記録用感光性組成物の塗工液を、部分的に又は完全に加水分解、重縮合させた後、適切な基材フィルムに塗工し、乾燥させることによって体積型ホログラム記録用感光性媒体が得られる。

【 0 0 6 5 】

バインダーポリマーである有機-無機ハイブリッドポリマーは、予め加水分解、重縮合させてから他の材料と混合しても良い。

【 0 0 6 6 】

補助バインダーとして一般式(2)の有機金属化合物を用いる場合には、有機-無機ハイブリッドポリマーと有機金属化合物を加水分解、重縮合させてから他の材料と混合しても良い。さらに変形例としては、有機-無機ハイブリッドポリマーと有機金属化合物の一方又は両方を、予め単独で部分的加水分解、重縮合させてから、それらを他の成分と混合して塗工液を調製し、塗工後に完全に重縮合させても良い。

【 0 0 6 7 】

加水分解、重縮合反応に必要な水、及び酸やアルカリなどの触媒は、溶剤中に各材料と同時に配合しても良いし、後から添加しても良い。例えば、塗工後に加水分解、重縮合を行う場合には、塗工直前に塗工液中に添加してもよく、また、塗工前に加水分解、重縮合を行う場合には、加水分解、重縮合反応を行う直前に添加しても良い。

【 0 0 6 8 】

また、乾燥後の体積型ホログラム記録材料層に粘着性がある場合、保護フィルムとして、上記基材フィルムで例示されているフィルムをラミネートすることができる。この場合、ラミネートフィルムの体積型ホログラム記録材料層との接触面は、後から剥がしやすいうように離型処理されていても良い。

【 0 0 6 9 】

こうして得られた体積型ホログラム記録用感光性媒体は基材フィルム上にホログラム記録材料層を設けたものであり、当該ホログラム記録材料層は、有機-無機ハイブリッドポリマーの加水分解重縮合物又は有機-無機ハイブリッドポリマーと有機金属化合物とが混在する加水分解重縮合物、光重合性成分、及び、光重

合開始剤を必須成分として含有し、有機-無機ハイブリッドポリマーの加水分解重縮合物又は有機-無機ハイブリッドポリマーと有機金属化合物とが混在する加水分解重縮合物のネットワークの間隙に光重合性成分や光重合開始剤などの他の成分が入り込んだ構造をとっている。

【 0 0 7 0 】

本発明に係る体積型ホログラム記録用感光性媒体には、従来から知られている方法により干渉露光を行って体積型ホログラムを形成することが出来る。

【 0 0 7 1 】

例えば、体積型ホログラム記録用感光性媒体のホログラム記録材料層にホログラム原版を向き合わせて密着させ、透明基材フィルム側から可視光、或いは紫外線や電子線のような電離放射線を用いて干渉露光を行うことにより体積型ホログラムが形成される。

【 0 0 7 2 】

また、干渉露光による屈折率変調を促進し或いは重合反応を完結させるのために、干渉露光後に紫外線による全面露光や加熱等の処理を適宜行うことができる。

【 0 0 7 3 】

本発明における体積型ホログラム記録用感光性組成物の体積型ホログラム記録メカニズムは、従来から言われているメカニズムと同様であると考えられる。すなわち、フィルム状に形成された該感光性組成物を干渉露光すると、光が強い部分にて光重合が開始され、それに伴い光重合性化合物の濃度勾配ができ、光が弱い部分から強い部分に光重合性化合物の拡散移動が起こる。結果として干渉光の光の強弱に応じて、光重合性化合物の疎密ができ、屈折率の差として現れる。この屈折率差が干渉縞となり、体積型ホログラムが形成される。

【 0 0 7 4 】

このようにして本発明に係る体積型ホログラム記録用感光性媒体のホログラム記録材料層は干渉露光により干渉縞を生じてホログラム層となり、体積型ホログラムが得られる。

【 0 0 7 5 】

本発明においてホログラム層の干渉縞に生じた屈折率差はバインダーポリマーである有機-無機ハイブリッドポリマーを高い割合で含有する部分と光重合性化合物を高い割合で含有する部分との屈折率差と考えられるが、有機-無機ハイブリッドポリマーは高い屈折率のものを選定することができるので、光重合性化合物との屈折率差を大きくとることが可能であり、屈折率変調量 (Δn) の大きい体積型ホログラムが得られる。

【 0 0 7 6 】

本発明に係る体積型ホログラム記録用感光性媒体のホログラム記録材料層は干渉露光により干渉縞を生じてホログラム層となるが、このホログラム層は上記したホログラム記録材料層と同様に、有機-無機ハイブリッドポリマーの加水分解重縮合物又は有機-無機ハイブリッドポリマーと有機金属化合物とが混在する加水分解重縮合物のネットワーク構造を有している。従って、ネットワーク構造を形成する連鎖内に柔軟な部分が挿入されているので、膜物性として有機ポリマーの持つ柔軟性、無機ポリマーの持つ強靱性、耐熱性を併せ持ち、実用上、加工適性に優れている。

【 0 0 7 7 】

【実施例】

1. 有機-無機ハイブリッドポリマー出発溶液の作製

メタクリル酸エチルとγ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン (K B M 5 0 3 ; 信越化学工業 (株) 製) をモル比で 6 : 4 とし、溶媒としてベンゼン、開始剤として過酸化ベンゾイルを用い、還流下で 8 時間重合させた。反応終了後、未反応物及びベンゼンを除いて精製し、減圧乾燥して有機-無機ハイブリッドポリマーを得た。

【 0 0 7 8 】

上記で得た有機-無機ハイブリッドポリマーをアセトンに溶解し、更に水、塩酸及び有機金属化合物としてのジルコニウムブトキシド (オルガチックス Z A 6 0 ; (株) マツモト交商製) を添加し、ゾルゲル反応により有機-無機ハイブリッドポリマー出発溶液を得た。

【 0 0 7 9 】

2. 体積型ホログラムの作製

次に、下記組成の体積型ホログラム記録用感光性組成物溶液を作製した。

【0080】

<体積型ホログラム記録用感光性組成物溶液>

- ・上記で作製した有機-無機ハイブリッドポリマー出発溶液：100重量部（固形分）
- ・ポリエチレングリコールジメタクリレート（9G；新中村化学工業（株）製）：60重量部
- ・1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン（イルガキュア184；チバ・スペシャルティ・ケミカルズ（株）製）：2重量部
- ・3-エチル-5-[(3-エチル-2(3H)-ベンゾチアゾリリデン)エチリデン]-2-チオキソ-4-オキサゾリジノン（NK-1473；（株）林原生物化学研究所製）：0.02重量部
- ・メタノール：30重量部
- ・メチルエチルケトン：30重量部

上記溶液を、厚さ38 μ mのポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム（東レ製ルミラーT-60）上にバーコーターを使用して、乾燥膜厚20 μ mとなるように塗布し、さらに加熱することでゲル状のホログラム記録材料層を形成し、体積型ホログラム記録用感光性媒体を作製した。

【0081】

次に、体積型ホログラム記録用感光性媒体のホログラム記録材料層側をミラーにラミネートし、PET側から514.5nmアルゴンイオンレーザー光を入射して干渉露光を行い、体積型ホログラムを記録した。

【0082】

次に、加熱、紫外線重合により干渉縞を固定し、体積型ホログラムを得た。分光評価結果から計算した結果、屈折率変調量 Δn は0.056であった。

【0083】

【発明の効果】

本発明によれば、屈折率差、感度、透明性などのホログラム記録性能だけでな

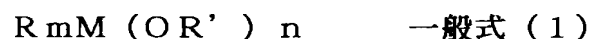
く、膜物性として有機ポリマーの持つ柔軟性、無機ポリマーの持つ強靱性、耐熱性を併せ持つ体積型ホログラム記録材料、体積型ホログラム記録媒体、及び、体積型ホログラムを提供することができ、光学素子等の広範な分野への応用が期待される。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 ホログラム記録性能だけでなく、耐熱性、強靱性、柔軟性などの様々な物理的性質にも優れた体積型ホログラム記録材料、記録媒体、及び、体積型ホログラムを提供する。

【解決手段】 主鎖構成成分として下記一般式（１）で表記される有機金属化合物とエチレン性不飽和二重結合を有する有機モノマーとを共重合させてなる有機－無機ハイブリッドポリマー及び／又はその加水分解重縮合物、光重合性化合物、及び、光重合開始剤を含有する体積型ホログラム記録用感光性組成物である。



（Mは金属原子、Rはエチレン性二重結合含有基、R' はアルキル基を表し、m + n は金属Mの価数である。）

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002897]

1. 変更年月日	1990年 8月27日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号
氏 名	大日本印刷株式会社